

A. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-262486

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

B01J 49/00

C02F 1/42

(21)Application number : 08-104160

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1996

(72)Inventor : OKUGAWA KATSUMI

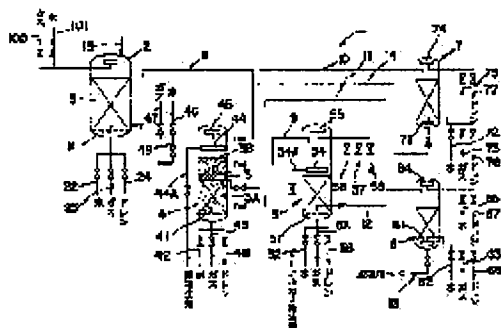
(54) REGENERATING METHOD OF ION EXCHANGE RESIN IN DESALTING DEVICE FOR CONDENSATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a regenerating method of an ion exchange resin in a desalting device of condensed water by which elution of an org. material from the ion exchange resin can be prevented, decrease in the ion exchange performance of the ion exchange resin is prevented, and therefore, the water quality of the desalted water is maintained high purity, and corrosion in a boiler or a steam generator can be prevented, and moreover, the ion exchange resin can be regenerated at a low cost.

SOLUTION: In the regenerating method of an ion exchange resin in a desalting device for condensed water, a mixture ion exchange resin 3 comprising a cation exchange resin 3A and an anion exchange resin 3B used in a desalting tower where condensed water containing hydrazine and heavy metal ions is treated is regenerated in a regenerating facility 1. When the mixture ion exchange resin 3 is sent from the desalting tower 2 to the regenerating tower 4 of the regenerating facility 1,

deaerated water is used as a carrier water or a deaerated water and nitrogen gas are used as a carrier fluid.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-262486

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 49/00			B 0 1 J 49/00	R
C 0 2 F 1/42			C 0 2 F 1/42	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-104160

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都文京区本郷5丁目5番16号

(72) 発明者 奥川 克巳

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ
ノ株式会社内

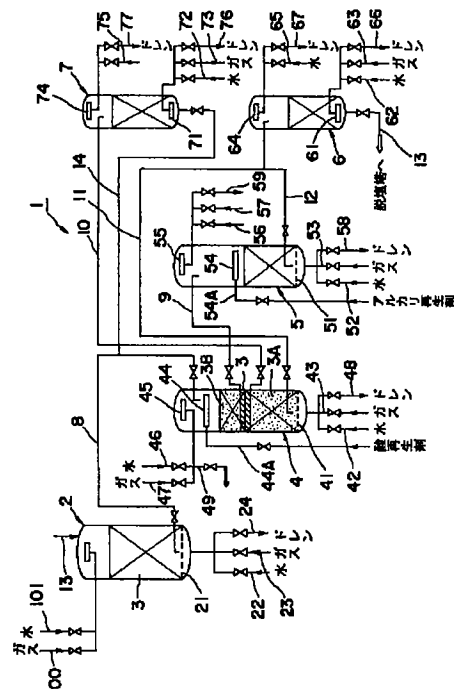
(74) 代理人 弁理士 小原 肇

(54) 【発明の名称】 復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法

(57) 【要約】

【課題】 使用済みの混合イオン交換樹脂を脱塩塔から再生塔へ移送し、再生後のイオン交換樹脂を脱塩塔へ移送して再使用すると、その処理水中に極微量ではあるが有機物が漏出する。また、脱塩塔内での復水の通水中に混合イオン交換樹脂のうちアニオン交換樹脂の反応性が低下しC IイオンやS O₄イオンを十分に除去することができない。

【解決手段】 本発明の復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法は、ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水処理する脱塩塔2で使用された、カチオン交換樹脂3 A及びアニオン交換樹脂3 Bからなる混合イオン交換樹脂3を再生設備1内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂3を脱塩塔2から再生設備1の再生塔4へ移送する際に、その移送水として脱気水、または移送流体として脱気水と窒素ガスを使用することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂を上記脱塩塔から再生設備へ移送する段階から少なくとも上記カチオン交換樹脂に酸再生剤を通薬して再生する直前までの間は、各工程の用水として脱酸素水を使用し、また気体として窒素ガス等の不活性ガスを使用することを特徴とする復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 2】 ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂を上記脱塩塔から上記再生設備の再生塔へ移送する際に、その移送流体として脱酸素水、または脱酸素水と窒素ガス等の不活性ガスを使用することを特徴とする復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 3】 ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔内でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂に分離させる際に、分離、逆洗水として脱酸素水を使用することを特徴とする復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 4】 ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔内でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂に分離させた後、上記アニオン交換樹脂を上記カチオン交換樹脂再生塔からアニオン交換樹脂再生塔へ移送する際に、上記カチオン交換樹脂再生塔内を通過させる移送水として脱酸素水を使用することを特徴とする復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 5】 上記重金属イオンが銅イオン及び／または鉄イオンであることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、火力発電所あるいは加圧水型原子力発電所における復水脱塩装置に使用されているイオン交換樹脂の再生方法、更に詳しくはヒドラジンを吸着したカチオン交換樹脂の再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から火力発電所や加圧水型原子力発

電所ではボイラ、蒸気発生器等の腐食障害防止の観点から、復水にアンモニア、ヒドラジンを添加する A V T 処理が施されている。また、同様の観点から復水を高度に浄化するため浄化系統が設けられている。この浄化系統としては混床式脱塩塔（以下、単に「脱塩塔」と称す）を備えた復水脱塩装置、粉末イオン交換樹脂フィルタ、中空糸膜フィルタ等の浄化装置を単独あるいは複数組み合わせたものが採用されている。このうち、復水脱塩装置は、通常、復水を通水して浄化する複数の脱塩塔と、各脱塩塔において使用された混合イオン交換樹脂を再生する再生設備とを備えて構成され、また、上記混床式脱塩塔には塔内に混合イオン交換樹脂が充填されている。この混合イオン交換樹脂は、H 形あるいは N H₄ 形の強酸性カチオン交換樹脂と O H 形の強塩基性アニオン交換樹脂とを均一に混合したものである。上記復水脱塩装置では復水は以下のように処理される。

【0003】 即ち、複数の脱塩塔には復水をそれぞれ並列に通水し、復水中に含まれているアンモニア、ヒドラジン、Na イオン、Fe イオン、Cu イオン等のカチオン、Cl イオン、S O₄ イオン等のアニオン等の不純物イオンがイオン交換作用により復水から除去され、また、復水に含まれている酸化鉄等の金属酸化物を主体とした懸濁物質（一般に、「クラッド」と称す）が濾過作用あるいは物理的吸着作用により除去され、その結果、浄化された処理水が得られる。

【0004】 このような通水を続行して複数の脱塩塔の中の一つがクラッド等の蓄積により圧力損失が増加した場合、定体積処理量に達した場合、または脱塩塔内のイオン交換樹脂が貫流点に達した場合等、いわゆる通水終点に達した場合には、その脱塩塔のみを通水系統から切り離し、脱塩塔の下部から水を流入させる一方、その上部から空気を流入させて脱塩塔内の使用済み混合イオン交換樹脂を再生設備内の再生塔へ移送する。

【0005】 混合イオン交換樹脂を再生塔へ移送した後、既に再生済みのカチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂を再生設備から脱塩塔へ上述の場合と同様に水圧と空気圧を利用して移送し、脱塩塔に両イオン交換樹脂を充填した後、脱塩塔下部から空気を吹き込んで両イオン交換樹脂を混合し（これを「脱塩塔混合」と称す）、均一な混合イオン交換樹脂層を形成させ、再び脱塩塔内への復水の通水を開始する。

【0006】 一方、再生塔に移送した使用済みの混合イオン交換樹脂に対しては、まず、この混合イオン交換樹脂を水に浸漬した状態で再生塔内にその下部より空気を吹き込んで空気による攪拌（これを「エアスクラビング洗浄」と称す）を行い、これによって混合イオン交換樹脂の表面に付着している金属酸化物等のクラッドを物理的に剝離する操作を実施する。尚、このスクラビング洗浄を酸再生剤通薬前には実施せず酸再生剤通薬後に実施する場合もある。

【0007】次に、再生塔の下部より洗浄水を供給し（これを「逆洗」と称す）、上述のエアスクラビング洗浄によって剥離した金属酸化物等のクラッドを洗浄水と共に塔外へ排出する。その後、再生塔内では逆洗を継続し、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の比重差を利用してカチオン交換樹脂を下側に、アニオン交換樹脂を上側にそれぞれ分離させる。この分離操作後、各イオン交換樹脂を沈静させた後、下層のカチオン交換樹脂には塩酸、硫酸等の酸再生剤を通薬し、上層のアニオン交換樹脂には水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ再生剤を通薬し、それぞれのイオン交換樹脂層で捕捉された不純物イオンをそれぞれの再生剤により脱着して上下各層のイオン交換樹脂を再生する。尚、再生方法としては、両イオン交換樹脂を分離して下側にカチオン交換樹脂層、上側にアニオン交換樹脂層を形成させ、そのままの状態の下層のカチオン交換樹脂には酸再生剤を通薬し、上層のアニオン交換樹脂にはアルカリ再生剤を通薬する一塔再生方式と、両イオン交換樹脂を分離させた後、上層のアニオン交換樹脂を別の再生塔に移送して両イオン交換樹脂を別々の塔で再生する分離再生方式とがある。

【0008】復水の浄化に用いられている復水脱塩装置は複数の脱塩塔の通水時間を互いにずらし、ほぼ一定時間毎に各脱塩塔が通水終点に達するように調整しておき、ほぼ均等の通水間隔で各脱塩塔の使用済み混合イオン交換樹脂を上記再生塔で順次再生するようにしている。従って、再生塔内で再生操作を終了した両イオン交換樹脂は、次の脱塩塔が通水終点に達するまでの間、そのまま再生塔内で待機させておく。

【0009】ところで、復水脱塩装置に要求される処理水の水质は、ボイラ、蒸気発生器等の腐食障害防止やスケール障害防止の観点から近年益々高純度化し、例えば、Naイオン、Clイオンに関してはそれぞれ $0.01\mu\text{g/L}$ （ 0.01ppb ）以下の濃度を目標とする傾向にある。そのため、高純度の処理水を得るために従来から復水脱塩装置に対して種々の改善がなされており、その結果、現在では目標純度を十分に達成できる段階にある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の復水脱塩装置の場合にはNaイオンやClイオン等の無機イオンや金属酸化物等のクラッドを除去し、処理水の水质目標を十分達成することができるが、使用済みの混合イオン交換樹脂を脱塩塔から再生塔へ移送して再生し、再生後のイオン交換樹脂を脱塩塔へ移送して再使用すると、その処理水中に極微量ではあるが有機物が漏出するという課題があり、また、通水中に混合イオン交換樹脂のうちアニオン交換樹脂のイオン交換性能が低下しClイオンや SO_4 イオンを十分に除去できないという課題があった。

【0011】ところで、有機物の漏出に関する最近の研

究によれば、有機物の中にはスチレンスルホン酸のオリゴマーや低分子、高分子ポリマーが含まれており、これらの有機物は復水脱塩装置に通常使用されている、スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体をスルホン化した強酸性カチオン交換樹脂から溶出するものであることが判明している。特に、このような高分子ポリマーは、古いカチオン交換樹脂から溶出することが多く、新品のカチオン交換樹脂からは殆ど溶出することがない。また、Feイオン、Cuイオンあるいはそれらの酸化物と共に新品のカチオン交換樹脂を溶存酸素を含む純水中に長期間浸漬したり、その中に酸素含有ガスである空気を吹き込んだりすると、カチオン交換樹脂から高分子ポリマーが発生する。このことから、高分子ポリマーはカチオン交換樹脂の酸化によってその高分子鎖が切断して発生したものと考えられる。

【0012】上述のような事実から、カチオン交換樹脂からの高分子ポリマーの溶出を防止するためにはカチオン交換樹脂の酸化を防止すれば良く、その酸化を防止する方法としては再生設備において窒素ガスを用いてスクラビングを行ったり、あるいはスクラビングを行う前に酸再生剤による薬品再生を行って予めFeイオンやCuイオンを除去しておく等の方法が考えられている。

【0013】しかしながら、再生工程で使用する水量と気体量は、 12m^3 のイオン交換樹脂を使用する標準的な復水脱塩装置では、純水約 400m^3 、気体約 800Nm^3 が必要であり、特に、気体として窒素ガスを使用する場合には窒素ガスの使用量が液体窒素換算で約1トンに達する。ところが、復水脱塩装置をH-OH運転を行った場合には2～3日に1回の頻度でイオン交換樹脂を再生する必要があるため、窒素ガスを用いた再生方法では窒素ガスの使用量が多くなり過ぎ、再生コストが高くなるため実際にはこのような再生方法は採用されるに至っていない。しかも、完全に酸化を防止するためには、再生時の全工程で溶存酸素が低減された純水及び不活性ガスを使用する必要がある、再生コストが益々高くなるという課題があった。

【0014】しかも、高分子ポリマー等の有機物がイオン交換樹脂から溶出して処理水中に含まれていると、これらの有機物がボイラや蒸気発生器等の内部で高温、高圧下で分解されて SO_4 イオン等を生成し、 SO_4 イオン等がこれらの機器の腐食を促進する等の悪影響を及ぼすという課題があった。

【0015】また、再生済みカチオン交換樹脂から溶出した高分子ポリマー（分子量で100,000以上）は、脱塩塔に復水を通水している間にアニオン交換樹脂に吸着し、これはアニオン交換樹脂から極めて脱着し難く、しかもその吸着量が余り多くなるとアニオン交換樹脂のイオン交換能力が低下することが確認され、これを放置するとClイオン、 SO_4 イオンがリークし、前述したような厳しい水质要求を満足できなくなるという新

たな課題が生じる。

【0016】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、イオン交換樹脂からの有機物の溶出を防止すると共にアニオン交換樹脂のイオン交換性能の低下を防止し、ひいては脱塩処理水の水质を高純度に維持してボイラ、蒸気発生器等の腐食を防止することができ、しかもイオン交換樹脂を低コストで再生することができる復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イオン交換樹脂、特にカチオン交換樹脂の酸化メカニズムについて種々の調査や試験を実施した結果、以下のことが判った。即ち、例えば復水管に銅合金を使用している加圧水型原子力発電所の復水脱塩装置の場合には、イオン交換樹脂を脱塩塔から再生塔へ移送した時に生じる排水を採取し、排水中の過酸化水素をフェノールフェタリン法で測定すると共に、排水中のヒドラジンをP-ジメチルアミノベンズアルデヒド法で測定した結果、排水中に $30\mu\text{g/L}$ 以上の過酸化水素が検出され、ヒドラジンは僅かしか検出できなかった。また、この時のカチオン交換樹脂を採取し、カチオン交換樹脂に吸着されているヒドラジン量と金属銅量を測定した結果、ヒドラジンは 10.5g/L 樹脂、金属銅は 5.8mg/L 樹脂であった。また、復水管にチタンを使用している加圧水型原子力発電所の復水脱塩装置の場合にも同様の測定を行った結果、排水中に $15\sim 25\mu\text{g/L}$ のヒドラジンのみが検出され、過酸化水素は検出されなかった。この時のイオン交換樹脂に対するヒドラジン、金属銅の吸着量を測定した結果、ヒドラジンは 12.5g/L 樹脂、金属銅は 2mg/L 樹脂以下であった。

【0018】本発明者らは、上記測定結果から以下の知見を得た。即ち、脱塩塔から再生塔に移送されるカチオン交換樹脂は、復水中のアンモニア、ヒドラジンが多量に吸着されていると共に、Feイオン、Cuイオンを主体とした重金属イオンやそれぞれの酸化物が多量に吸着されているため、イオン交換樹脂を移送する時に、吸着ヒドラジンが吸着重金属イオンの触媒作用を受けて自己酸化分解を起こし、更に水中の溶存酸素との接触により過酸化水素を発生し、この過酸化水素が排水中に検出される。

【0019】従って、従来の再生操作の場合には、溶存酸素がほぼ飽和の純水と空気を用いてヒドラジン及びFeイオン、Cuイオン等の重金属イオンが吸着されているカチオン交換樹脂を脱塩塔から再生塔へ移送し、また、再生塔内で空気を用いてエアスクラビング逆洗等の洗浄を行うため、再生操作中にカチオン交換樹脂が酸素飽和溶解水（純水）と接触し、ヒドラジンの酸化生成物である過酸化水素が生成し、過酸化水素によりカチオン交換樹脂の酸化分解を促進し、ひいてはアニオン交換樹脂

をも性能低下させ、その結果イオン交換樹脂の酸化分解生成物である高分子ポリマー等の有機物が溶出するものと考えられる。また、上記のカチオン交換樹脂の酸化分解は、重金属イオンの中でも特にCuイオンの影響が顕著であり、Cuイオンの場合には上述のように 5.8mg/L 樹脂というような極めて少ない吸着量でもカチオン交換樹脂が酸化分解されることが判明した。

【0020】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、請求項1に記載の復水脱塩装置内のカチオン交換樹脂の再生方法は、ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂を上記脱塩塔から再生設備へ移送する段階から少なくとも上記カチオン交換樹脂に酸再生剤を通薬して再生する直前までの間は、各工程の用水として脱酸素水を使用し、また気体として窒素ガス等の不活性ガスを使用することを特徴とするものである。

【0021】また、本発明の請求項2に記載の復水脱塩装置内のカチオン交換樹脂の再生方法は、ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂を上記脱塩塔から上記再生設備の再生塔へ移送する際に、その移送流体として脱酸素水、または脱酸素水と窒素ガス等の不活性ガスを使用することを特徴とするものである。

【0022】また、本発明の請求項3に記載の復水脱塩装置内のカチオン交換樹脂の再生方法は、ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔内でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂に分離させる際に、分離、逆洗水として脱酸素水を使用することを特徴とするものである。

【0023】また、本発明の請求項4に記載の復水脱塩装置内のカチオン交換樹脂の再生方法は、ヒドラジン及び重金属イオンを含有する復水を処理する脱塩塔で使用された、カチオン交換樹脂及びアニオン交換樹脂からなる混合イオン交換樹脂を再生設備内で再生する方法において、上記混合イオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔内でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂に分離させた後、上記アニオン交換樹脂を上記カチオン交換樹脂再生塔からアニオン交換樹脂再生塔へ移送する際に、上記カチオン交換樹脂再生塔内を通過させる移送水として脱酸素水を使用することを特徴とするものである。

【0024】また、本発明の請求項5に記載の復水脱塩装置内のカチオン交換樹脂の再生方法は、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の発明において、上記重金

属イオンが銅イオン及び／または鉄イオンであることを特徴とするものである。

【0025】尚、上記脱酸素水としては真空脱気器、膜脱気器等の脱気器や、窒素ガス吹き込みによる溶存酸素除去装置、パラジウム触媒を用いた溶存酸素除去装置等で処理した水を用いることができるが、発電所の復水循環系には通常真空脱気器等の脱気器が付設されているので、脱酸素水としてはこの真空脱気器の処理水である脱気水を使用すると良い。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、図1～図4に示す実施形態に基づいて本発明を説明する。尚、各図中、図1は本発明の復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を実施する際に好適に用いられるイオン交換樹脂の再生設備で、分離再生方式の一例を示す構成図、図2は実施例1におけるカチオン交換樹脂からのTOCの溶出状況を示したグラフ、図3は実施例2においてFeイオン吸着形交換樹脂を用いた場合におけるヒドラジンの酸化分解に伴う過酸化水素の発生状況を示すグラフ、図4は実施例2においてCuイオン吸着形交換樹脂を用いた場合におけるヒドラジンの酸化分解に伴う過酸化水素の発生状況を示すグラフである。

【0027】まず、本発明の復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を実施する際に好適に用いられるイオン交換樹脂の再生設備について図1を参照しながら説明する。本発明に用いられるイオン交換樹脂の再生設備（以下、単に「再生設備」と称す）は例えば加圧水型原子力発電所内の復水脱塩装置に付設されている分離再生方式の再生設備である。この再生設備1は、例えば図1に示すように、復水脱塩装置を構成する左端の脱塩塔2から使用済みで再生すべき混合イオン交換樹脂3を受給した後、混合イオン交換樹脂3をカチオン交換樹脂3Aとアニオン交換樹脂3Bに分離させると共にカチオン交換樹脂3Aを再生するカチオン交換樹脂再生塔（以下、「第1再生塔」と称す）4と、第1再生塔4からアニオン交換樹脂3Bを受給した後、アニオン交換樹脂3Bを再生するアニオン交換樹脂再生塔（以下、「第2再生塔」と称す）5と、第1、第2再生塔4、5から再生済みのカチオン交換樹脂3Aとアニオン交換樹脂3Bを受給し、空になった上記脱塩塔2へ供給すべき再生済み混合イオン交換樹脂を一時的に貯留する第1樹脂貯槽6とを備えて構成されている。また、本再生設備1には、後述するように、第1再生塔4内での前回の混合イオン交換樹脂の分離操作時に両イオン交換樹脂の分離境界面付近に存在した小粒径のカチオン交換樹脂と大粒径のアニオン交換樹脂からなる少量の混合イオン交換樹脂3を第1再生塔から抜き出して受給し、次の再生操作時まで一時的にこの混合イオン交換樹脂3を貯留する第2樹脂貯槽7が付設されている。尚、第1樹脂貯槽6は脱塩塔の充填容量に見合ったイオン交換樹脂を貯留する容量に大

きさに形成されているが、第2樹脂貯槽7はこれに比べると遥かに小容量である。

【0028】而して、上記脱塩塔2内の下部には支持板21が配設され、この支持板21により混合イオン交換樹脂3を支持するようにしてある。また、脱塩塔2の上部には窒素ガス等の不活性ガスを供給するガス供給配管100と復水等の水を供給する給水配管101が接続され、また、下端には例えば脱気純水等の純水を供給する給水配管22と窒素ガスや空気等のガスを供給するガス供給配管23が接続され、バルブ（図1では符号を省略してある。以下のバルブについても同様である。）を適宜開いた状態で配管22から脱塩塔2内へ脱気純水を樹脂移送水として供給し、または、必要に応じて上記脱気純水を供給すると共に窒素ガスを上記ガス供給配管100から供給して脱塩塔2内の使用済み混合イオン交換樹脂3を脱気純水の水圧、あるいはこの水圧と窒素ガスのガス圧の作用により第1樹脂移送配管8を介して第1再生塔4へ移送するようにしてある。そのため、第1樹脂移送配管8は、一端が脱塩塔2内の支持板21のやや上方まで挿入され、その他端が第1再生塔4の上端部内に挿入され、脱塩塔2と第1再生塔4とを連通している。尚、24はドレン配管である。

【0029】上記第1再生塔4の下部には支持板41が配設され、この支持板41により脱塩塔2から移送された混合イオン交換樹脂3を支持するようにしてある。また、第1再生塔4の下端には脱塩塔2と同様の給水配管42及びガス供給配管43が接続され、バルブを適宜開いた状態で各配管42、43から第1再生塔4内へ脱気純水、あるいは窒素ガスまたは脱気純水と窒素ガスを再生塔4内へ供給し、第1再生塔4内で混合イオン交換樹脂2をスクラビング洗浄したり、あるいは逆洗した後、カチオン交換樹脂3Aとアニオン交換樹脂3Bとの比重差を利用して混合イオン交換樹脂3を分離させるようにしてある。尚、この分離操作ではカチオン交換樹脂3Aとアニオン交換樹脂3Bの界面を綺麗に分けることができず、その界面部分（図1では斜線で示してある）に両イオン交換樹脂が混在した混合イオン交換樹脂3の層が残る。

【0030】また、上記分離操作終了後に、第1再生塔4内の分離後のアニオン交換樹脂3Bとその下側の混合イオン交換樹脂3をそれぞれ第2、第3樹脂移送配管9、10を介して第2再生塔5と第2樹脂貯槽7へ順次移送する操作を行うが、そのため、第2樹脂移送配管9は、一端が第1再生塔4内の高さ方向のほぼ中間（アニオン交換樹脂のみを移送できる位置）に挿入され、他端が第2再生塔5の上端部内に挿入され、第1再生塔4と第2再生塔5との間を連通している。また、第3樹脂移送配管10は、一端が第1再生塔4内の第2樹脂移送配管9の挿入端のやや下方（混合イオン交換樹脂を確実に移送できる位置）に挿入され、他端が第2樹脂貯槽7の

上端部内に挿入され、第 1 再生塔 4 と第 2 樹脂貯槽 7 との間を連通している。

【0031】また、カチオン交換樹脂 3 A を再生する第 1 再生塔 4 内の上部には第 1 ディストリビュータ 4 4 が混合イオン交換樹脂 3 の上方に配設され、その配管 4 4 A から供給される硫酸、塩酸等の酸再生剤をディストリビュータ 4 4 を介して第 1 再生塔 4 内へ供給し、カチオン交換樹脂 3 A を再生するようにしてある。また、第 1 ディストリビュータ 4 4 のやや上方には第 2 ディストリビュータ 4 5 が配設され、この第 2 ディストリビュータ 4 5 には下端と同様の給水配管 4 6 及びガス供給配管 4 7 が接続されている。そして、配管 4 6 のバルブを適宜開いた状態で純水を第 2 ディストリビュータ 4 5 を介して第 1 再生塔 4 内へ供給することにより、再生剤通薬後のカチオン交換樹脂 3 A を洗浄し、第 1 再生塔 4 下部のドレン配管 4 8 から洗浄排水として排出するようにしてある。尚、第 2 ディストリビュータ 4 5 は、上述の逆洗、分離操作時にコレクタとして作用し、第 2 ディストリビュータ 4 5 により逆洗水、分離用水を集め、第 1 再生塔 4 上部のドレン配管 4 9 から排出するようにしてある。

【0032】更に、上記カチオン交換樹脂 3 A の再生後に、第 1 再生塔 4 内の再生済みカチオン交換樹脂 3 A を第 1 再生塔 4 から第 1 樹脂貯槽 6 へ第 4 樹脂移送配管 1 1 を介して移送する操作を行うが、そのため、第 4 樹脂移送配管 1 1 は、一端が第 1 再生塔 4 内の支持板 4 1 のやや上方まで挿入され、その他端が第 1 樹脂貯槽 6 の上端部内に挿入され、第 1 再生塔 4 と第 1 樹脂貯槽 6 との間を連通している。

【0033】また、アニオン交換樹脂 3 B を再生する第 2 再生塔 5 は第 1 再生塔 4 に準じて構成されているため、図 1 では第 1 再生塔 4 に準じた符号を付し、第 2 再生塔 5 の特徴のみを説明する。第 2 再生塔 5 内では第 1 ディストリビュータ 5 4 を介して水酸化ナトリウム等のアルカリ再生剤をアニオン交換樹脂 3 B へ供給し、第 1 再生塔 4 から移送されたアニオン交換樹脂 3 B を再生するようにしてある。また、第 2 再生塔 5 下部の給水配管 5 2 及びガス供給配管 5 3 から第 2 再生塔 5 内へ純水、または純水と空気等のガスを供給できるようにしてあり、更に第 2 再生塔の上部にも同様な給水配管 5 6 及びガス供給配管 5 7 が接続されている。また、上記アニオン交換樹脂 3 B の再生後、第 2 再生塔 5 内の再生済みアニオン交換樹脂 3 B を第 2 再生塔 5 から第 1 樹脂貯槽 6 へ第 5 樹脂移送配管 1 2 を介して移送する操作を行うが、そのため、第 5 樹脂移送配管 1 2 は、一端が支持板 5 1 のやや上方まで挿入され、他端が第 4 樹脂移送配管 1 1 に接続され、第 5 樹脂移送配管 1 2 内のアニオン交換樹脂 3 B は第 1 再生塔 4 から移送されて来る再生済みカチオン交換樹脂 3 A と合流して第 1 樹脂貯槽 6 へ移送されるようにしてある。

【0034】第 1 樹脂貯槽 6 内の下端部には第 1 ディストリビュータ 6 1 が配設され、更に、第 1 ディストリビュータ 6 1 には給水配管 6 2、ガス供給配管 6 3 が接続され、各配管 6 2、6 3 のバルブを開いて純水、または純水と空気を第 1 樹脂貯槽 6 内へ供給するようにしてある。また、第 1 樹脂貯槽 6 の上端部には第 2 ディストリビュータ 6 4 が配設され、更に、第 2 ディストリビュータ 6 4 には給水配管 6 5 が接続され、この配管 6 5 のバルブを開いて純水を第 1 樹脂貯槽 6 内へ供給するようにしてある。そして、第 1 樹脂貯槽 6 は第 6 樹脂移送配管 1 3 を介して脱塩塔 2 の上端に接続され、給水配管 6 2、ガス供給配管 6 3 から供給される純水、または純水と空気圧との作用により第 1 樹脂貯槽 6 内の再生済みの混合イオン交換樹脂 3 が脱塩塔 2 へ移送されるようにしてある。尚、6 6、6 7 はドレン配管である。

【0035】第 2 樹脂貯槽 7 は第 1 樹脂貯槽 6 に準じて構成されているため、図 1 では第 1 樹脂貯槽 6 に準じた符号を付し、その説明は省略する。第 2 樹脂貯槽 7 の場合には、第 2 樹脂貯槽 7 が第 7 樹脂移送配管 1 4 を介して第 1 樹脂移送配管 8 に接続され、給水配管 7 2、ガス供給配管 7 3 から供給される脱気純水を移送水として、または必要に応じて脱気純水を移送水として窒素ガス圧の作用により第 2 樹脂貯槽 7 内に予め貯留されている少量の混合イオン交換樹脂 3 を脱塩塔 2 からの混合イオン交換樹脂 3 と合流させて第 1 再生塔 4 へ移送するようにしてある。

【0036】次に、本再生設備を用いた本発明のイオン交換樹脂の再生方法の一実施態様について説明する。復水脱塩装置に復水を通水し、一基の脱塩塔 2 内の混合イオン交換樹脂 3 が通水終点に達すると、混合イオン交換樹脂 3 には酸化鉄等の金属酸化物を主体としたクラッドが付着していると共に、カチオン交換樹脂 3 A にはヒドラジン、Na イオン、Fe イオン、Cu イオン等の不純物カチオンが多量に吸着され、アニオン交換樹脂 3 B には Cl⁻ イオン、SO₄²⁻ イオン等の多量の不純物アニオンが吸着されている。

【0037】通水終点に達した脱塩塔 2 内の混合イオン交換樹脂 3 の全てを第 1 樹脂移送配管 8 を介して再生設備 1 内の第 1 再生塔 4 へ移送すると共に、第 2 樹脂貯槽 7 内に貯留されている少量の混合イオン交換樹脂 3 を第 7 樹脂移送配管 1 4 を介して第 1 再生塔 4 へ移送する。この際、脱塩塔 2 では給水配管 2 2 から脱塩塔 2 内へ脱気純水のみを単独で、あるいは給水配管 2 2 から脱気純水を供給すると共にガス供給配管 1 0 0 から窒素ガスを供給し、第 2 樹脂貯槽 7 では給水配管 7 2 から第 2 樹脂貯槽 7 内へ脱気純水のみを単独で、あるいは給水配管 7 2 とガス供給配管 7 3 の双方から脱気純水と窒素ガスを同時に上向流で供給する。尚、第 2 樹脂貯槽 7 内へ脱気純水と窒素ガスを同時に供給する場合には、脱塩塔 2 の場合と同じく下端から脱気純水を供給し、その上端から

窒素ガスを供給しても良い。

【0038】上述の移送時には、脱気純水単独の場合には脱気純水が混合イオン交換樹脂3の移送水となり、その水圧が駆動力となる。また、脱気純水と窒素ガスを同時に供給する場合には脱気純水が混合イオン交換樹脂3の移送水となり、窒素ガスが駆動力となる。従って、脱気純水、または脱気純水と窒素ガスを用いて脱塩塔2及び第2樹脂貯槽7から第1再生塔4内へ混合イオン交換樹脂3を移送する時には混合イオン交換樹脂3は酸素と非接触の状態であるため、移送中にカチオン交換樹脂3AではCuイオン等の重金属イオンを触媒としたヒドラジンの酸化による過酸化水素の生成を防止し、ひいては混合イオン交換樹脂3の酸化分解を防止し、高分子ポリマー等の有機物の溶出を防止することができる。

【0039】脱塩塔2から使用済み混合イオン交換樹脂3を第1再生塔4内へ移送し、脱塩塔2内が空になった後、第1樹脂貯槽6内の予め再生済みの混合イオン交換樹脂3を第6樹脂移送配管13を介して脱塩塔2へ移送する。この際、給水配管62を介して第1樹脂貯槽6内へ純水を供給し、または給水配管62及びガス供給配管63を介して第1樹脂貯槽6内へ純水と空気を供給して第1樹脂貯槽6内の混合イオン交換樹脂3を脱塩塔2内へ移送する。この移送段階では、混合イオン交換樹脂3、特にカチオン交換樹脂3Aにはヒドラジンや重金属イオン等の不純物を吸着していないため、カチオン交換樹脂3Aが酸素と接触しても重金属イオン等を触媒としたヒドラジンの酸化分解という問題がないため、脱気純水や窒素ガスを使用する必要がない。

【0040】脱塩塔2から移送された使用済み混合イオン交換樹脂3は第1再生塔4内に支持板41で支持された状態で充填される。この時、ドレン配管48、49を開放しておくことにより移送水として使用された脱気純水はドレン配管48から流出し、窒素ガスを移送水の駆動力として使用している時にはドレン配管49から流出する。そして、全ての使用済み混合イオン交換樹脂3が第1再生塔4内に充填された時点で脱塩塔2からの脱気純水、または脱気純水と窒素ガスの供給を停止する。これにより第1再生塔4内では混合イオン交換樹脂3は空気、即ち酸素とは非接触の状態に置かれ、この段階でも上述した理由から混合イオン交換樹脂3、特にカチオン交換樹脂3Aの酸化分解を防止することができる。

【0041】次いで、第1再生塔4では必要に応じて、給水配管42から脱気純水を上向流で供給して混合イオン交換樹脂3を脱気純水中に浸漬した後、ガス供給配管43から窒素ガスを供給してスクラビング操作を実施し、混合イオン交換樹脂3の表面に付着している金属酸化物等のクラッドを物理的に剥離する。この剥離操作後、窒素ガスの供給を停止し、給水配管42から脱気純水を上向流で供給して混合イオン交換樹脂3を逆洗し、

剥離したクラッドを洗浄水と共にドレン配管49から排出する。クラッド排出後も脱気純水により逆洗を継続して混合イオン交換樹脂3の分離を行い、カチオン交換樹脂3Aを下側に、アニオン交換樹脂3Bを上側に分離させる。この一連の操作では脱気純水、窒素ガスを使用しているため、両イオン交換樹脂は酸素とは非接触の状態にあり、上述した理由から両イオン交換樹脂が酸化分解される虞はない。

【0042】混合イオン交換樹脂3の分離操作後、第1再生塔4下部の給水配管42から第1再生塔4内へ脱気純水を上向流で供給し、または、給水配管42から脱気純水を、また、第1再生塔4上部のガス供給配管47から窒素ガスを同時に供給すると、脱気純水が移送水となり、または、脱気純水が移送水となり窒素ガスの圧力が駆動力となって上層のアニオン交換樹脂3Bの全てを第2樹脂移送配管9を介して第2再生塔5へ移送する。引き続き、アニオン交換樹脂3Bの移送操作に準じて中層の混合イオン交換樹脂3の全てを第3樹脂移送配管10を介して第2樹脂貯槽7へ移送する。これらの移送操作においても第1再生塔4内の下側のカチオン交換樹脂3Aを通過する移送水として脱気純水を使用し、またガスとして窒素ガスを使用しているため、上述した理由からカチオン交換樹脂3Aが酸化分解される虞はない。

【0043】上述のようにして上層のアニオン交換樹脂3B、中層の混合イオン交換樹脂3を第1再生塔4から移送した後、第1再生塔4では配管44Aを介して第1ディストリビュータ44から塩酸、硫酸等の酸再生剤を供給して使用済みカチオン交換樹脂3AからNaイオンやFeイオン、Cuイオン等の重金属イオンを脱着させてH形カチオン交換樹脂3Aとして再生した後、上記配管44Aを介して第1ディストリビュータ44から純水を供給して充填層に残留する酸再生剤を押し出し、しかる後、第2ディストリビュータ45から純水を供給してカチオン交換樹脂3Aの洗浄を行い、カチオン交換樹脂3Aの再生操作を終了する。この酸再生剤の通薬の際、カチオン交換樹脂3Aに吸着されたヒドラジンは酸再生剤の通薬によってカチオン交換樹脂層内が酸性域であるため自己酸化分解を起こさず、カチオン交換樹脂3Aの酸化分解の虞はなく、酸再生剤に用いられる希釈水は必ずしも脱気純水である必要はない。

【0044】第1再生塔4において、酸再生剤の通薬後にカチオン交換樹脂3Aの表面に金属酸化物が残存している場合にはスクラビング逆洗によりその付着物を剥離させるが、この時点ではカチオン交換樹脂3Aからヒドラジンが既に脱着され、また、触媒となる重金属イオンも同時に脱着されているため、カチオン交換樹脂3Aでは過酸化水素を発生しない。従って、この時点におけるスクラビング逆洗操作では脱気純水あるいは窒素ガスを使用する必要はない。但し、一般的な酸素による酸化を考慮した場合は、全ての操作を脱気純水、または脱気純水

と窒素ガスを使用することが好ましい。

【0045】上述のカチオン交換樹脂3Aの再生操作と並行して第2再生塔5では第1再生塔4の場合と同様の操作により第1ディストリビュータ54を介して第2再生塔5内へ水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ再生剤を供給し使用済みアニオン交換樹脂3Bに吸着されているC lイオンやS O₄イオン等を脱着させてOH形アニオン交換樹脂3Bとして再生した後、押し出し工程及び洗浄工程を経てアニオン交換樹脂3Bの再生操作を終了する。このアルカリ再生操作では、ヒドラジン及び重金属イオンが存在せず、ヒドラジンに起因する過酸化水素の発生について配慮する必要はないため、従来と同様に、溶存酸素がほぼ飽和の純水、またはこの純水と空気を用いて再生操作を行うことができ、脱気純水や窒素ガスを使用する必要はない。

【0046】その後、再生済みのカチオン交換樹脂3A及びアニオン交換樹脂3Bを第1、第2再生塔4、5から第1樹脂貯槽6へ第4、第5樹脂移送配管11、12を介して移送する。この移送では上述のようにヒドラジン、重金属イオンは既に除去されているため、樹脂移送用として脱気純水や窒素ガスを使用する必要はなく、従来の操作と同様、通常の純水、または通常の純水と空気を用いて両イオン交換樹脂3A、3Bを移送することができる。

【0047】また、一塔再生方式の場合には使用済みの混合イオン交換樹脂を脱塩塔から再生塔へ移送する段階から、再生塔においてカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とに分離するまでの操作は基本的に上記分離再生方式の場合と同様であり、従って、上述した分離再生方式に準じて脱気純水、または脱気純水と窒素ガスを使用して実施すれば良い。尚、一塔再生方式の場合には、混合イオン交換樹脂を分離して下側にカチオン交換樹脂の層を、上側にアニオン交換樹脂の層をそれぞれ形成した後、下層のカチオン交換樹脂へ酸再生剤を上向流で供給してカチオン交換樹脂を再生すると共に、上層のアニオン交換樹脂へアルカリ再生剤を供給してアニオン交換樹脂を再生し、再生廃液は両イオン交換樹脂の分離境界面付近に設置されているコレクタを介して排出する。その他は分離再生方式に準じて樹脂移送等の操作を行う。

【0048】以上説明したように本実施形態によれば、ヒドラジンと重金属イオンを含む復水の脱塩処理により使用された混合イオン交換樹脂3を再生する際に、使用済みの混合イオン交換樹脂3を脱塩塔2から再生設備1へ移送する段階から少なくともカチオン交換樹脂3Aに酸再生剤を通薬して再生する直前までの間は、脱気純水及び／または窒素ガスを使用するようにしたため、必要最小限の脱気純水、または窒素ガスの使用で済み、再生の全工程で脱気純水や窒素ガスを使用する場合と比較すれば脱気純水や窒素ガスの使用量を減少させることができ、低コストで再生操作を実施することができる。ま

た、上記の間は、脱気純水、または、脱気純水と窒素ガスを使用しているため、使用済みのカチオン交換樹脂3Aに吸着したヒドラジンがこの樹脂に吸着されたF eイオン、C uイオン等の重金属イオンの触媒作用により酸化される虞はなく、従って、過酸化水素を生成する虞がなく、もって混合イオン交換樹脂3、特にカチオン交換樹脂3Aの酸化を防止し、カチオン交換樹脂3Aから高分子ポリマー等の有機物の溶出を確実に防止することができる。

【0049】また、本実施形態によれば、脱塩塔2から再生設備1への樹脂移送及び再生工程の要所でしか脱気純水や窒素ガスを使用しないため、再生工程の全工程で窒素ガスを使用する場合と比較してより低コストで混合イオン交換樹脂3の再生を行うことができる。更に、本実施形態によれば、上述の再生方法による再生済み混合イオン交換樹脂3の場合には、混合イオン交換樹脂3中に高分子ポリマー等の有機物が含まれていないため、脱塩処理中に蒸気発生器等へ溶出有機物が持ち込まれることがなく、ひいては蒸気発生器等での有機物に起因するS O₄イオンの生成を防止し、もって蒸気発生器等の腐食を防止することができる。更にまた、脱塩処理中にアニオン交換樹脂3Bのイオン交換性能がカチオン交換樹脂から有機物が溶出することにより阻害される虞がなく、C lイオン、S O₄イオン等のリークを防止し、脱塩処理水の水质を高純度に維持することができる。

【0050】

【実施例】本実施例では、ヒドラジン及び／またはC uイオンを吸着させたカチオン交換樹脂から生成する有機物、過酸化水素と酸素の関係について調べた。

【0051】実験例1

スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体をスルホン化してなる強酸性カチオン交換樹脂であるアンバーライト（登録商標：ローム&ハース社製）200CPをカラムに充填し、このカラムに98%ヒドラジン（市販品）を溶解した2.5%のヒドラジン水溶液を通水し、ヒドラジンを約50～80g/L-Rの割合で吸着したカチオン交換樹脂（以下、「ヒドラジン吸着形交換樹脂」と称す）を調製した。

【0052】一方、ヒドラジン吸着形交換樹脂を別のカラムに充填し、このカラムに硫酸第一鉄及び硫酸銅の各試薬（市販品）を溶解した水溶液を通水してヒドラジンを吸着していると共にF eイオンを約600mg/L-R、C uイオンを約300mg/L-Rの割合で吸着したカチオン交換樹脂（以下、「重金属イオン-ヒドラジン吸着形交換樹脂」と称す）を調製した。

【0053】また、300mLの脱気純水を入れた四フッ化エチレン樹脂製容器2個を用意し、それぞれの容器に上記ヒドラジン吸着形交換樹脂を100mL投入し、これらの容器を50℃の恒温震とう器の中に入れ、恒温震とう器により各容器中のヒドラジン吸着形交換樹脂を

それぞれ常時攪拌しながら、一方の容器の水中には空気を10mL/分の流量で連続的に吹き込んだ(実験1)。また、他方の容器の水中には窒素ガスをそれぞれ10mL/分の流量で連続的に吹き込んだ(実験2)。そして、各実験において、一定時間毎に各容器内の水を採取してそのTOC濃度(mgC/L)を測定し、ヒドラジン吸着形交換樹脂からの有機物の溶出状況を観た。

【0054】また、実験1、2と同様の実験3~6を重金属イオン-ヒドラジン吸着形交換樹脂、及びヒドラジン、重金属イオンを吸着していない未処理のカチオン交換樹脂についても行った。実験1~6の実験条件を纏めると以下の通りであり、各実験の測定結果を図2に示した。図2は攪拌の経過時間とTOC(全有機物炭素)濃度との関係を示している。尚、図2において、実験1は●印で、実験2は○印で、実験3は▲印で、実験4は△で、実験5は■印で、実験6は□印で示してある。

【0055】〔実験条件〕

実験1：ヒドラジン吸着形交換樹脂に空気を吹き込んだ(●)

実験2：ヒドラジン吸着形交換樹脂に窒素ガスを吹き込んだ(○)

実験3：重金属イオン-ヒドラジン吸着形交換樹脂に空気を吹き込んだ(▲)

実験4：重金属イオン-ヒドラジン吸着形交換樹脂に窒素ガスを吹き込んだ(△)

実験5：未処理のカチオン交換樹脂に空気を吹き込んだ(■)

実験6：未処理のカチオン交換樹脂に窒素ガスを吹き込んだ(□)

【0056】上記各実験結果において、実験2、実験4及び実験6はカチオン交換樹脂を実質的に溶存酸素が含まれていない純水と接触させた場合に相当する。そして、これらの場合には、ヒドラジンまたはヒドラジンと重金属イオンの吸着したカチオン交換樹脂と未処理のカチオン交換樹脂とのTOC濃度が略同一レベルであることから、ヒドラジンまたは重金属イオンに起因したカチオン交換樹脂の酸化分解は起こらないことが判る。従って、実験2、実験4及び実験6において検出されたTOCは、カチオン交換樹脂中に最初から存在した有機物の漏出によるものであり、それぞれ多少の違いはあるが、これらはいわゆるブランク値とみなして良い。

【0057】これに対して、ヒドラジン吸着形交換樹脂に空気を吹き込んだ実験1の場合(これはカチオン交換樹脂を溶存酸素が飽和の純水と接触させた場合に相当する)は上記ブランク値と比較して若干高いTOC濃度を示している程度で上記ブランク値とあまり差がないが、重金属イオン-ヒドラジン吸着形交換樹脂に空気を吹き込んだ実験3の場合はブランク値に比べて遥かに高く、また、実験1のヒドラジン吸着形交換樹脂の場合に比べて著しく高いTOC濃度を示している。この結果か

ら、ヒドラジンのみを吸着したカチオン交換樹脂に空気を吹き込んでもカチオン交換樹脂はそれほど酸化分解されないが、これに重金属イオンが加わると酸化分解は大幅に加速され、分解生成物として有機物が水中に溶出したと考えられる。

【0058】以上の結果から、カチオン交換樹脂の酸化反応を促進する要因は、カチオン交換樹脂に吸着されているヒドラジンとFeイオン、Cuイオン等の重金属イオンとの相乗作用によるものであることが判った。

【0059】実験例2

強酸性カチオン交換樹脂アンバーライト200CPをカラムに充填し、このカラムに硫酸第二鉄の試薬(市販品)を溶解した水溶液を通水してFeイオン約600mg/L-Rの割合で吸着してなる重金属イオン吸着形交換樹脂を調製した。

【0060】また、30mLの純水を入れた100mLの四フッ化エチレン樹脂製容器2個を用意し、一方の容器の水中には窒素ガスを吹き込んで純水中の溶存酸素を殆ど除去し、他方の容器の水中には空気を吹き込み、溶存酸素を飽和状態にした。これら両容器に上述のように調製した重金属イオン交換樹脂を8g投入し、更にヒドラジンを0.1%に希釈した水溶液を0.5mLを投入し、両容器を攪拌しながら一定時間毎に容器内の水の過酸化水素濃度を過酸化水素濃度試験紙(菱江化学(株)製)を用いて測定した。その測定結果を図3に示した。また、これとは別に上記と同じアンバーライト200CPを充填したカラムに、硫酸銅の試薬(市販品)を溶解した水溶液を通水してCuイオンを約150mg/L-Rの割合で吸着してなる銅イオン吸着形交換樹脂を調製し、その樹脂を用いて上記と同様な実験を行い、一定時間毎に容器内の過酸化水素濃度を測定した。その結果を図4に示した。尚、図3、図4は攪拌の経過時間と容器内の過酸化水素濃度(mg/L)との関係を示しており、各図中、△印及び○印は溶存酸素が飽和の純水の場合、●印は溶存酸素が殆ど除去された純水の場合を示している。

【0061】図3、図4に示す実験結果から、飽和溶存酸素の純水中では攪拌開始直後からヒドラジンは重金属イオン吸着形交換樹脂中の重金属イオンの触媒作用により自己酸化分解を起こして過酸化水素を発生したが、溶存酸素が殆ど除去された純水中ではヒドラジンは酸化分解を起こさず、過酸化水素を発生しないことが判った。

【0062】また、Cuイオンの方がFeイオンの場合より少ない吸着量であるにも拘らず、Feイオンの場合とほぼ同じ濃度の過酸化水素が発生しており、このことから、強酸性カチオン交換樹脂の酸化劣化に及ぼす影響はFeイオンよりもCuイオンの方が大きいことが判る。

【0063】上記実験例1、2を組み合わせる実験結果を総合的に検討した結果、以下のことが判った。即ち、

実験例1ではヒドラジン及びFeイオン、Cuイオン等の重金属イオンを吸着したカチオン交換樹脂は、ヒドラジンのみを吸着したカチオン交換樹脂よりも酸化劣化による有機性溶出物が多いことが判った。また、実験例2ではヒドラジンが酸素と重金属イオンの存在下で自己酸化分解を起こし過酸化水素を発生することが判った。従って、過酸化水素がカチオン交換樹脂の酸化劣化を加速していると考えられる。

【0064】このようにヒドラジンと重金属イオンを吸着したカチオン交換樹脂は溶存酸素と接触することによって過酸化水素を発生し、カチオン交換樹脂の酸化劣化を加速することから、従来法のように空気と溶存酸素濃度がほぼ飽和の純水を用いて脱塩塔から再生塔に樹脂移送を行う場合には、重金属イオンの触媒作用でヒドラジンが自己酸化分解し、更に溶存酸素により過酸化水素が生成し、この過酸化水素がイオン交換樹脂の酸化劣化を引き起こすことになる。また、イオン交換樹脂の移送に窒素ガスを使用したとしても移送中に溶存酸素が存在する限り、カチオン交換樹脂の酸化劣化を防止できず、基本的に酸素と非接触で移送することが必要である。ヒドラジンと重金属イオンを吸着したカチオン交換樹脂を再生する場合は、本発明のように、例えば脱塩塔から再生塔へ樹脂移送を行う場合にはキャリアとして窒素ガスと脱気純水を使用したり、再生塔でカチオン交換樹脂に酸再生剤を通薬する前に実施される、逆洗分離操作までは脱気純水を使用したりする必要があることが判った。

【0065】上記実施形態では再生工程の要所で脱気純水と窒素ガスをを用いているが、窒素ガスに代えて化学的に不活性な他の不活性ガスをを用いることができる。また、脱気水は如何なる方法で脱気されたものであっても良く、また、使用される水はイオン交換樹脂を汚染しない程度に清澄なものであれば必ずしも純水でなくても良い。

【0066】

【発明の効果】以上説明したように本発明の請求項1に記載の発明によれば、分離再生方式、一塔再生方式いずれの場合においても、イオン交換樹脂、特にカチオン交換樹脂からの有機物の溶出を防止すると共にアニオン交換樹脂のイオン交換性能の低下を防止し、ひいては脱塩処理水の水質を高純度に維持してボイラ、蒸気発生器等の腐食を防止することができ、しかもイオン交換樹脂を低コストで再生することができる復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を提供することができる。

【0067】また、本発明の請求項2に記載の発明によれば、分離再生方式、一塔再生方式いずれの場合においても、混合イオン交換樹脂を脱塩塔から再生設備の再生塔へ移送する際に、カチオン交換樹脂の劣化を防止し、カチオン交換樹脂からの有機物の溶出を防止することができると共にアニオン交換樹脂のイオン交換性能の低下を防止することができ、ひいては脱塩処理水の水質を高

純度に維持してボイラ、蒸気発生器等の腐食を防止することができる復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を提供することができる。

【0068】また、本発明の請求項3に記載の発明によれば、分離再生方式、一塔再生方式いずれの場合においても、混合イオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔内でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂に分離させる際に、カチオン交換樹脂の劣化を防止し、カチオン交換樹脂からの有機物の溶出を防止することができると共にアニオン交換樹脂のイオン交換性能の低下を防止することができ、ひいては脱塩処理水の水質を高純度に維持してボイラ、蒸気発生器等の腐食を防止することができる復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を提供することができる。

【0069】また、本発明の請求項4に記載の発明によれば、分離再生方式において混合イオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔内でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂に分離させた後、アニオン交換樹脂をカチオン交換樹脂再生塔からアニオン交換樹脂再生塔へ移送する際に、カチオン交換樹脂の劣化を防止し、カチオン交換樹脂からの有機物の溶出を防止することができると共にアニオン交換樹脂のイオン交換性能の低下を防止することができ、ひいては脱塩処理水の水質を高純度に維持してボイラ、蒸気発生器等の腐食を防止することができる復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を提供することができる。

【0070】また、本発明の請求項5に記載の発明によれば、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の発明において、重金属イオンが銅イオン及び／または鉄イオンである場合には、銅イオン及び／または鉄イオンを触媒としたヒドラジンの酸化による過酸化水素の生成を防止し、ひいてはイオン交換樹脂の酸化分解を防止し、高分子ポリマー等の有機物の溶出を防止することができる復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の復水脱塩装置内のイオン交換樹脂の再生方法を実施する際に好適に用いられるイオン交換樹脂の再生設備で、分離再生方式の一例を示す構成図である

【図2】実験例1におけるカチオン交換樹脂からのTOCの溶出状況を示したグラフである。

【図3】実験例2においてFeイオン吸着型交換樹脂を用いた場合におけるヒドラジンの酸化分解に伴う過酸化水素の発生状況を示すグラフである。

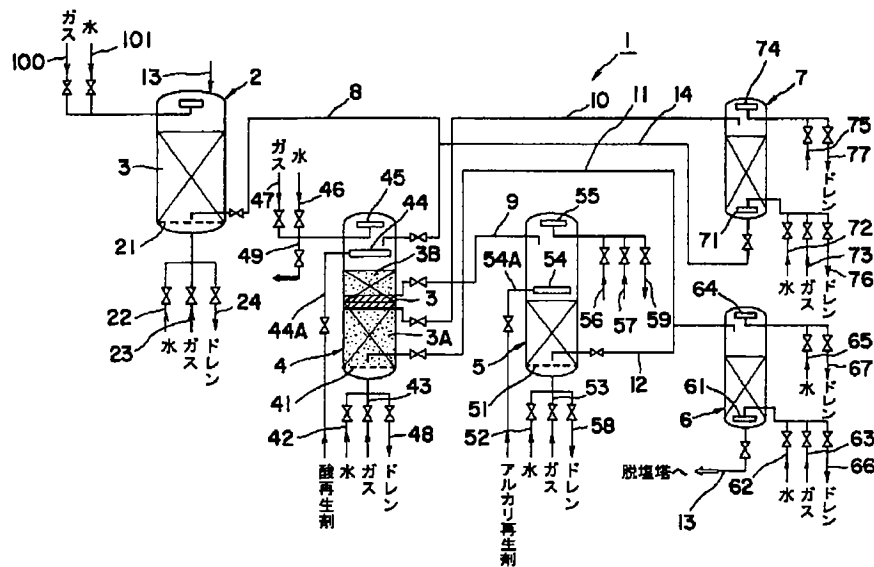
【図4】実験例2においてCuイオン吸着型交換樹脂を用いた場合におけるヒドラジンの酸化分解に伴う過酸化水素の発生状況を示すグラフである。

【符号の説明】

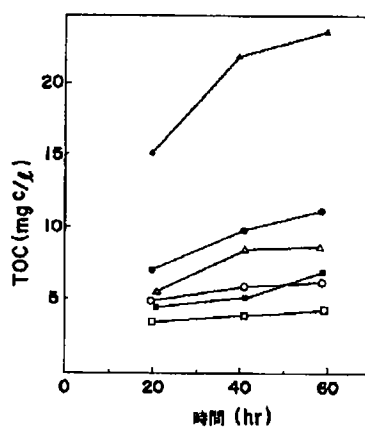
- 1 再生設備
- 2 脱塩塔

- | | | | |
|----|--------------------|----|----------|
| 3 | 混合イオン交換樹脂 | 8 | 第1樹脂移送配管 |
| 3A | カチオン交換樹脂 | 9 | 第2樹脂移送配管 |
| 3B | アニオン交換樹脂 | 10 | 第3樹脂移送配管 |
| 4 | 第1再生塔（カチオン交換樹脂再生塔） | 11 | 第4樹脂移送配管 |
| 5 | 第2再生塔（アニオン交換樹脂再生塔） | 12 | 第5樹脂移送配管 |
| 6 | 第1樹脂貯槽 | 13 | 第6樹脂移送配管 |
| 7 | 第2樹脂貯槽 | 14 | 第7樹脂移送配管 |

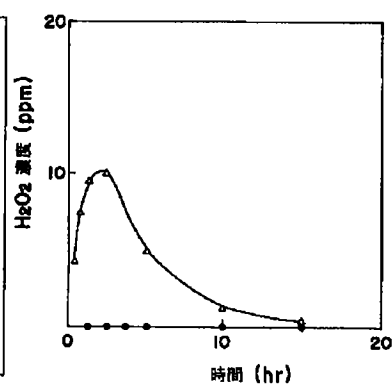
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

